Untersuchungen über gewöhnliche und innere Komplexsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Max Ulrich

aus **Magdeburg.**

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 18. Februar 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinem Vater in Dankbarkeit
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Ley,

für die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung und für das in reichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545810_0066

Inhalt.

Seite

Einleitung: Allgemeines über innere Komplexsalze 9
I. Innere Komplexsalze der Oxyamidoxime 13
II. Lichtabsorption einiger innerer Metallkomplexsalze 16
III. Lichtabsorption bei einigen Ammoniumsalzen und Aminosäuren 21
IV. Molekularrefraktion einiger Komplexsalze 30
Experimenteller Teil 34
I. Oxyamidoxime und Salze derselben 34
1. Kupfersalz des Benzenyloxyamidoxims 34
Reduktion des Benzenyloxyamidoxims 34
2. Kupfersalz des Acetoxyamidoxims 35
3. m-Nitrobenzenyloxyamidoxim und Salze desselben . . . 35
Reduktion des Oxyamidoxims 37
4. 2-Phenyl-4-Benzyloxyamidoxim und Salze desselben . . . 38
Reduktion des Oxiamidoxims 39
5. 2-Phenyl-3-Benzyloxyamidoxim und Salze desselben . . . 40
II. Absorptionsspektren einiger innerer Komplexsalze sowie einiger Ammoniumsalze und Aminosäuren 42
1. Untersuchungen im sichtbaren Gebiet. Versuchsanordnung 42
a) Piperidoessigsaures Kupfer 42
b) β-Alaninkupfer 43
c) α-Alaninkupfer 43
d) Glykokollkupfer 43
2. Untersuchungen im Ultraviolett. Versuchsanordnung . . 43
a) Dimethylanthranilsäuremethylester 44
b) Isomeres Betain 44
c) Anilinoessigester 45
d) Anilinoessigsäure 45
e) Monomethylanthranilsäure 45
f) Monomethylanthranilsäuremethylester 46
g) Dimethylanthranilsäure 46
h) Piperidin 47

Seite

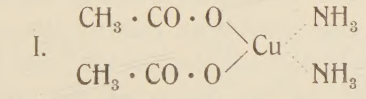
i) Salzsaures Piperidin 47
k) Triäthylamin 47
l) Salzsaures Triäthylamin 47
m) Phenyltrimethylammoniumchlorid 48
n) Phenyltrimethylamonniumjodid 48
III. Molekularrefraktion 49
Versuchsanordnung 49
Messungen 51
Zusammenfassung 67

Einleitung.

Untersuchungen über gewöhnliche und innere Komplexsalze.

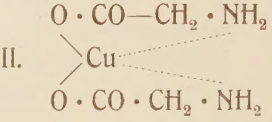
Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen über innere Metallkomplexsalze, wobei auch teilweise gewisse gewöhnliche Komplexsalze, sowie die Ammoniumsalze in die Betrachtungen einbezogen werden. Um das Verhältnis zwischen diesen beiden Verbindungsklassen, den gewöhnlichen und den inneren Komplexsalzen darzulegen, sei folgendes ausgeführt.

Bei den normalen Salzen $Me^{II}X_2$, z. B. Kupferacetat, ist bekanntlich das Sättigungsbestreben des Metalles nicht befriedigt; das Salz ist imstande, noch weitere Moleküle, z. B. 2 Moleküle Ammoniak, aufzunehmen, wodurch dann eine vollständige Sättigung, bezw. eine solche höheren Grades erreicht ist. Mit Werner machen wir nun die Annahme, daß in den komplexen Salzen, z. B. $Cu(C_2H_3O_2)_2\,2\,NH_3$ das Metall durch Hauptvalenzen, die addierten Ammoniakmoleküle durch sekundäre Affinitätskräfte festgehalten werden, die Werner Nebenvalenzen nennt, was durch folgende Formulierung zum Ausdruck gebracht werden soll:



Nun sind Metallverbindungen bekannt, die ihrer Zusammensetzung entsprechend gewöhnliche Salze (z. B. binäre, ternäre usw. Salze) zu sein scheinen, die ihrem Verhalten nach jedoch unzweifelhaft undissoziierte Komplexsalze sind und zweckmäßig

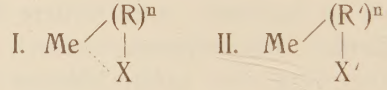
nnere Komplexsalze genannt werden. Dem Kupferacetatammoniak entspricht als inneres Komplexsalz das Cuprisalz des Glycins, dessen Formel:



II.

ausdrücken soll, daß die Bindung des Metalls teils durch Haupt-, teils durch Nebenvalenzen bewirkt wird; außer Aminogruppen können natürlich auch noch andere Atomkomplexe: NH—SH—NOH u. a. mit dem Metallatom intramolekular in Beziehung stehen, sodaß sehr viele Variationen möglich sind.

Innere Komplexsalze sind demnach Metallverbindungen, bei denen Atome oder Atomgruppen mit dem Metallatom in einem Affinitätsaustausche stehen, die Bestandteile des Salzradikals sind. Durch die gleichzeitige Betätigung von Haupt- und Nebenvalenzen sind die Eigenschaften der inneren Komplexsalze I in der Regel völlig abweichend von denen der normalen Salze II;



I. II.

vor allem werden die Dissoziationsverhältnisse und die Lichtabsorption in der Mehrzahl der Fälle sehr wesentlich geändert, wobei aber hervorgehoben werden soll, daß exakte Methoden zur Entscheidung der Frage, ob ein inneres Komplexsalz vorliegt oder nicht, noch nicht existieren.

a) Dissoziation. Infolge der Bindung des Metalles durch Nebenvalenzen ist eine erhebliche elektrolytische Dissoziation der inneren Komplexsalze ausgeschlossen; alle Schwermetallsalze des Glykokolls, die mit Sicherheit als innere Komplexsalze erkannt sind, besitzen nur eine äußerst geringe Leitfähigkeit und geben in der Regel auch nicht die typische Metallionenreaktion.

b) Lichtabsorption. Aus den umfassenden Untersuchungen Jörgensens und Werners geht hervor, daß durch Komplexsalzbildung: $MeX_2 + 2R = (MeX_2R_2)$ die dem Metallatom Me eigene Lichtabsorption häufig sehr erheblich geändert wird; das Gleiche trifft, wie zu erwarten, für die inneren Komplexsalze zu, und zwar sind, wie genauere Messungen von H. Ley am Glycin- und Alaninkupfer bewiesen haben, die Spektren der inneren Komplexsalze und der ihnen entsprechenden gewöhnlichen sehr ähnlich; ich habe diese Messungen auf die Kupfersalze von α- und β-Alanin, der Piperidoessigsäure, sowie auf das Nickelsalz des Glykokolls ausgedehnt; sämtliche genannten Salze sind ihrem Spektrum gemäß typische innere Komplexsalze.

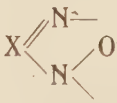
c) Zyklischer Bau der inneren Komplexsalze. Wie schon aus der Formel I hervorgeht, ist durch die gleichzeitige Wirkung von Haupt- und Nebenvalenzen eine zyklische Anordnung der Atome resp. Atomgruppen im Molekül des inneren Komplexsalzes entstanden. Tschugaeff und Werner haben nun darauf hingewiesen, daß gerade diejenigen inneren Komplexsalze eine besonders große Beständigkeit aufweisen, in deren Molekül ein Fünf- oder Sechsring angenommen werden kann (Kupfersalz des Glycins, des α-Alanins [Fünfring], des β-Alanins [Sechsring]). Die Zahl der Wasserstoffverbindungen, die mit Sicherheit innere Komplexsalze bilden, ist bereits ziemlich groß; es sei an dieser Stelle eine kurze Übersicht gegeben, zugleich mit der Angabe der Farbe der besonders charakteristischen Salze.

1. Aminosäuren:

$NH_2 \cdot X \cdot COOH$;	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$;
$NH \cdot R \cdot X \cdot COOH$;	$NH \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$;
$NR_2 \cdot X \cdot COOH$;	$N \cdot C_5H_{10} \cdot CH_2 \cdot COOH$.

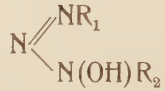
Kupfersalze: blauviolett.
Nickelsalze: blau.

2. Acylhydroxylamine mit der Atomgruppierung:



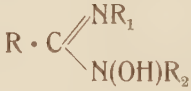
z. B.

a) Azohydroxyamide:



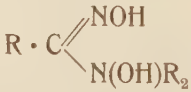
Kupfersalze: braun bis rotbraun.

b) Oxyamidine:



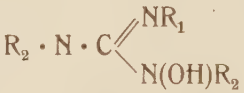
Nickelsalze: gelb bis rot.

c) Oxyamidoxime:



Kupfersalze: rotbraun.

d) Oxyguanidine:

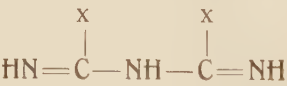


Kupfersalze: braun bis schwarzbraun.

3. Dioxime: $R \cdot C \cdot N(OH)CN(OH)R'$ Nickelsalz des Methylglyoxims $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH)CH_3$ rot.

4. Isonitrosoketone: $R \cdot C : OC(: NOH)R_1$ Kobaltsalz: rot.
$C_{10}H_6 : O(: NOH)$

5. Gewisse Imidverbindungen der Biguanidreihe und verwandte Verbindungen:



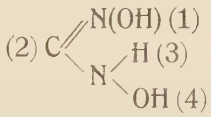
Biguanidkupfer rot.

(x = Alkyl, NH_2 usw.)

I. Innere Komplexsalze der Oxyamidoxime.

Der erste Teil dieser Arbeit vermittelt eine genauere Kenntnis der Salzbildung bei den Oxyamidoximen $R \cdot C(NOH)N \cdot OH \cdot H$ und substituierten Verbindungen, die bisher verhältnismäßig wenig untersucht worden sind.

Zur Bezeichnung der verschiedenen substituierten Oxyamidoxime schlage ich ein ähnliches Orientierungsschema vor, wie es früher für die Oxyamidine in Vorschlag gebracht wurde, und das aus folgender Formel direkt verständlich wird:



Die Konstitution dieser Verbindungen ist schon aus der Darstellungsmethode, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Hydroximsäurechloride:

$$NH_2OH + Cl \cdot CR(:NOH) = HCl + HN(OH) \cdot CR(:NOH)$$

mit einem großen Grade von Wahrscheinlichkeit im Sinne der Formel des obigen Schemas bestimmt. Ferner durch die inzwischen ausgeführten Versuche Wielands[1]), dem es gelang, aus den Hydroxylaminverbindungen echte Nitrosoverbindungen herzustellen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CNH(OH)(:NOH) \longrightarrow C_6H_5 \cdot C \cdot NO(:NOH).$$

Eine weitere Stütze der Formel konnte noch dadurch erbracht werden, daß es gelang, die Verbindungen mit Hilfe von

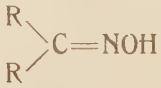
[1]) Berl. Ber. **42**, 4175 (1909).

schwefliger Säure zu den Amidoximen zu reduzieren. Diese Reduktion über die Sulfonsäure verläuft im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot C(NOH)NH(OH) + SO_2 \longrightarrow$$
$$RC(NOH)NH \cdot SO_3H \longrightarrow R \cdot C(:NOH)NH_2.$$

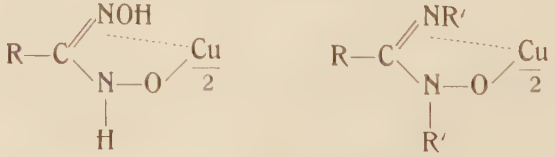
Aus Benzenyloxyamidoxim entsteht so Benzenylamidoxim; aus m-Nitrobenzenyloxyamidoxim wurde m-Nitrobenzenylamidoxim erhalten. Da nun lediglich primäre und sekundäre Hydroxylaminverbindungen mit den Atomgruppierungen

nicht aber Oximidoverbindungen:



durch schweflige Säure zu Aminoverbindungen reduziert werden, so ist durch die obige Reduktion sowohl das Vorhandensein einer Oximino „(:NOH)“ als auch einer primären Hydroxylamingruppe —NH(OH) im Moleküle der Oxyamidoxime gemäß der obigen Formel bewiesen.

Von den Schwermetallsalzen sind die Cuprisalze der Oxyamidoxime am meisten charakteristisch und durch braune bis schwarzbraune Farbe ausgezeichnet. In diesen Verbindungen liegen sicher innere Komplexsalze vor; da auch die Oxyamidine ganz analoge Kupfersalze geben, ist bei den Oxyamidoximen das Metall sehr wahrscheinlich in die primäre Hydroxylamingruppe eingetreten und die Isonitrosogruppe mit dem Metallatom durch Nebenvalenzen verbunden.

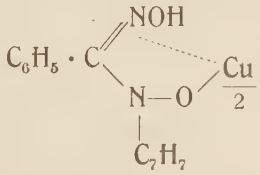


Die bisher untersuchten abnorm farbigen Cuprisalze derivierten von Oxyamidoximen, die an Stelle von R aromatische

Radikale enthielten; es wäre deshalb denkbar, daß bei dem auxochromen Charakter der Phenylgruppen diese zur Hervorbringung der abnormen Farbe notwendig wären. Durch die Untersuchung des rein aliphatischen Äthenyloxyamidoxims, das ebenfalls braune Cuprisalze liefert, wurde jedoch die Irrigkeit obiger Annahme bewiesen; die abnorme Farbigkeit wird ausschließlich durch die Wirkung der Nebenvalenzen bedingt.

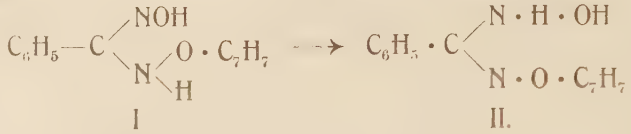
Das Cuprisalz des Äthenyloxyamidoxims wurde schon von Wieland dargestellt[1]), der der Verbindung die Formel: $Cu \cdot ON(NHO) \cdot C \cdot CH_3 \cdot 2H_2O$ beilegt; wie ich fand, ist aber die Analyse Wielands unrichtig, das Salz besitzt die Zusammensetzung $Cu(ONH(NOH)C \cdot CH_3)_2$ und damit die gleiche Formel wie die Salze der übrigen Oxyamidoxime und der sonstigen Acylhydroxylamine, die auf ein Äquivalent des Metalls ein Molekül des Hydroxylaminkörpers enthalten. Bei dieser Gelegenheit habe ich die Zusammensetzung des früher von Ley dargestellten ziemlich zersetzlichen und daher etwas schwer rein darzustellenden Benzenyloxyamidoximkupfers nochmals kontrolliert und diese der obigen Formel entsprechend gefunden.

Wie vorauszusehen war, bilden auch die in der 3-Stellung substituierten Oxyamidoxime abnorm farbige innere Komplexsalze. Es wurde das 2-Phenyl-3-Benzyloxyamidoxim nach dieser Richtung untersucht, das nach der allgemeinen Methode unter Verwendung von β-Benzylhydroxylamin erhalten wurde und das ein Cuprisalz in Gestalt prächtiger rotbrauner Nadeln bildet; auch in indifferenten Medien löst sich dieses Komplexsalz mit gleicher Farbe auf. Die Konstitution dieses Salzes muß analog durch folgendes Formelbild ausgedrückt werden:



[1]) Ann. chem. **353,** 86 (1907).

Auch das in der 4-Stellung am Kohlenstoff substituierte Oxyamidoxim, z. B. das 2-Phenyl-4-Benzyloxyamidoxim, liefert ein abnorm farbiges Cuprisalz, dem jedoch eine geringere Beständigkeit zukommt als dem eben besprochenen Isomeren. Nach dem früheren ist es unwahrscheinlich, daß das Metallatom in die Isonitrosogruppe eingetreten ist; vielmehr dürfte das genannte Oxyamidoxim I im Sinne der tautomeren Form II reagieren und bei der Salzbildung die Gruppe NH · OH beteiligt sein:



I II.

Diese Ansicht wird auch durch die Tatsache wahrscheinlicher, daß es gelang, dies 2-Phenyl-4-Benzyloxyamidoxim zum o-Benzylester des Amidoxims $C_6H_5 \cdot C(NOC_7H_7)NH_2$ zu reduzieren:

II. Lichtabsorption einiger innerer Metallkomplexsalze.

Es wurde sodann die Bildung der inneren Komplexsalze in optischer Beziehung näher untersucht, und zwar, da hier die einfachsten Verhältnisse zu erwarten waren, bei einigen typischen Kupfer- und Nickelsalzen der Aminosäuren. Stark dissoziierte Cuprisalze, wie Kupfernitrat und Kupferacetat, zeigen in verdünnten Lösungen bekanntlich nur schwache Absorption am weniger brechbaren Ende des Spektrums, die dem Cupriion zukommt; durch Addition von Ammoniak wird die Absorption wesentlich verstärkt; doch handelt es sich im Sichtbaren stets um einseitige Absorption im weniger brechbaren Teile des

Spektrums. Nach H. Ley[1]) liegen für Kupferacetatammoniak: 0,031 aeq. $Cu(C_2H_3O_2)_2 + n\text{-}NH_3$ (I) sowie für Glycinkupfer: 0,031 aeq. (II) die Absorptionsgrenzen bei folgenden Wellenlängen:

	100 mm.	75 mm.
I.	512	524
II.	538	559

Beide Lösungen erscheinen dem Auge tiefblau violett; Kupferacetatammoniak erscheint wesentlich dunkelfarbiger als Glycinkupfer, entsprechend der stärkeren Verschiebung der Absorption nach Violett.

Ich habe nun die Absorptionsgrenzen bei Glycinkupfer, α- und β-Alaninkupfer und piperidoessigsaurem Kupfer in $^1/_{20}$ aeq. Lösung spektrographisch bei verschiedenen Schichtdicken gemessen. Die bei Glycinkupfer erhaltenen Werte stimmen mit den früher von H. Ley durch subjektive Ablesung am Spektroskop ermittelten gut überein, was nicht ohne weiteres vorauszusehen war, da es sich um ziemlich verwaschene Absorptionsbanden handelt. Die Resultate sind in Figur 1 wiedergegeben. Alle 4 Kurven zeigen übereinstimmend eine Verschiebung der Absorption nach Rot mit abnehmender Schichtdicke und damit einen nicht sehr häufigen Typus von Absorptionskurven. Glycin und die beiden Alaninkupfer weisen fast übereinstimmende Absorption auf. Bei piperidoessigsaurem Kupfer ist die Absorption am weitesten nach Violett verschoben; dieses Salz zeigt hinsichtlich seiner Absorptionskurve die größte Ähnlichkeit mit Kupferacetatammoniak.

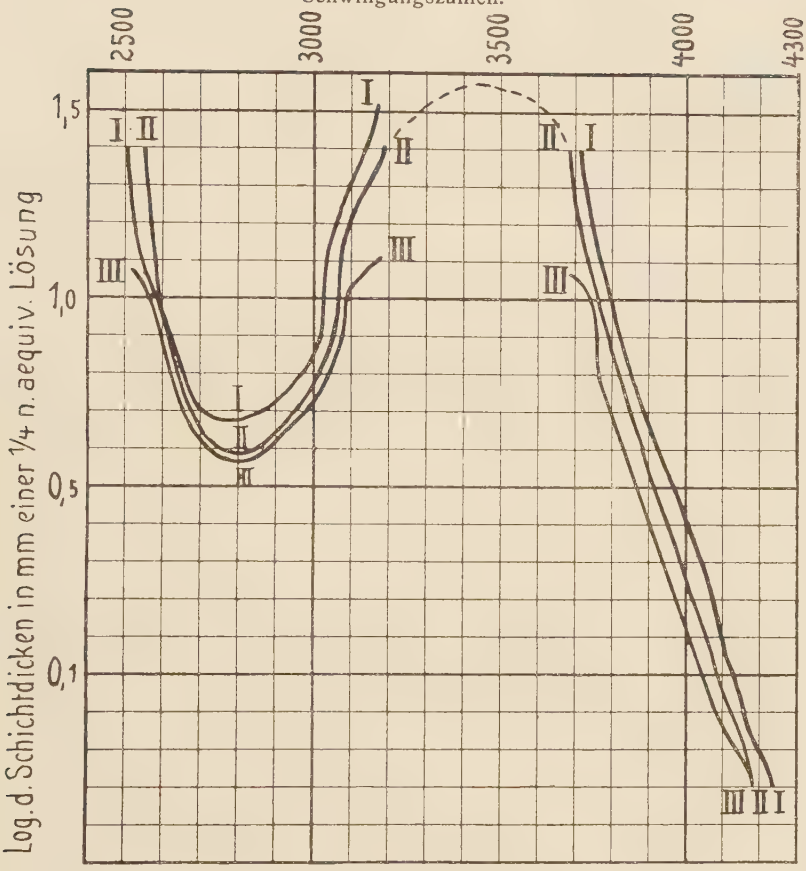
Wie schon früher festgestellt wurde, sind die Absorptionsverhältnisse des Glycinkupfers im Ultraviolett und die Beziehungen zum Kupferacetatammoniak ziemlich verwickelt. Ich habe einen ähnlichen Versuch mit piperidoessigsaurem Kupfer gemacht. Die Piperidoessigsäure ist, wie Glykokoll, sehr durchlässig; das Kupfersalz der Piperidoessigsäure zeigt etwa gleiche Absorption wie Kupferacetat.

[1]) Berl. Ber. **42**, 362 (1909).

Figur 1.

Schwingungszahlen.
1400
2000
2200
1,0
0,5
0,1
Logar. der Schichtdicken in mm einer 1/20 n. aequiv. Lösung.
Glykokollkupfer.
β-Alaninkupfer.
α-Alaninkupfer.
Piperidoessigsaures Kupfer.

Figur 2.



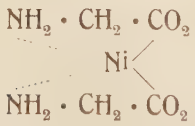
I. Nickelacetatammoniak in 2 n. NH_3.
II. Nickelacetatammoniak in 3 n. NH_3.
III. Nickelacetatammoniak in 4 n. NH_3.

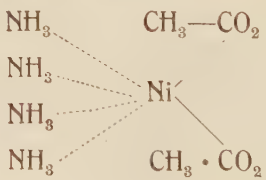
Wesentlich interessanter sind die Absorptionsverhältnisse des Glycinnickels. Das Nickelsalz des Glykokolls besitzt in Lösung rein blaue Farbe, die subjektiv wahrgenommen von gleicher Nüance zu sein scheint, wie die einer Lösung von Nickelacetatammoniak. Letztere Verbindung ist hinsichtlich

ihres Absorptionsspektrums im Ultraviolett durch ein bei ca. 2850 liegendes Band ausgezeichnet. Wie die Figur 2 erkennen läßt, wird der Boden des Bandes bei $^1/_4$ aeq. Lösung von $Ni(C_2H_3O_2)_2$ bei Gegenwart von Ammoniak mit steigender Konzentration des letzteren etwas vertieft; die Spitze des Bandes konnte wegen der ungünstigen Konzentrationsverhältnisse nicht ermittelt werden, läßt sich aber, wie bei II Figur 2 angedeutet, aus dem Verlauf der Kurvenäste annähernd extrapolieren. In der Lösung dieses Ammoniakates ist wahrscheinlich die Verbindung $Ni(C_2H_3O_2)_2\ 4\ NH_3$ vorhanden resp. die Ionen derselben $(Ni\ 4\ NH_3)^{\cdot\cdot}$ und $(C_2H_3O_2)'$.

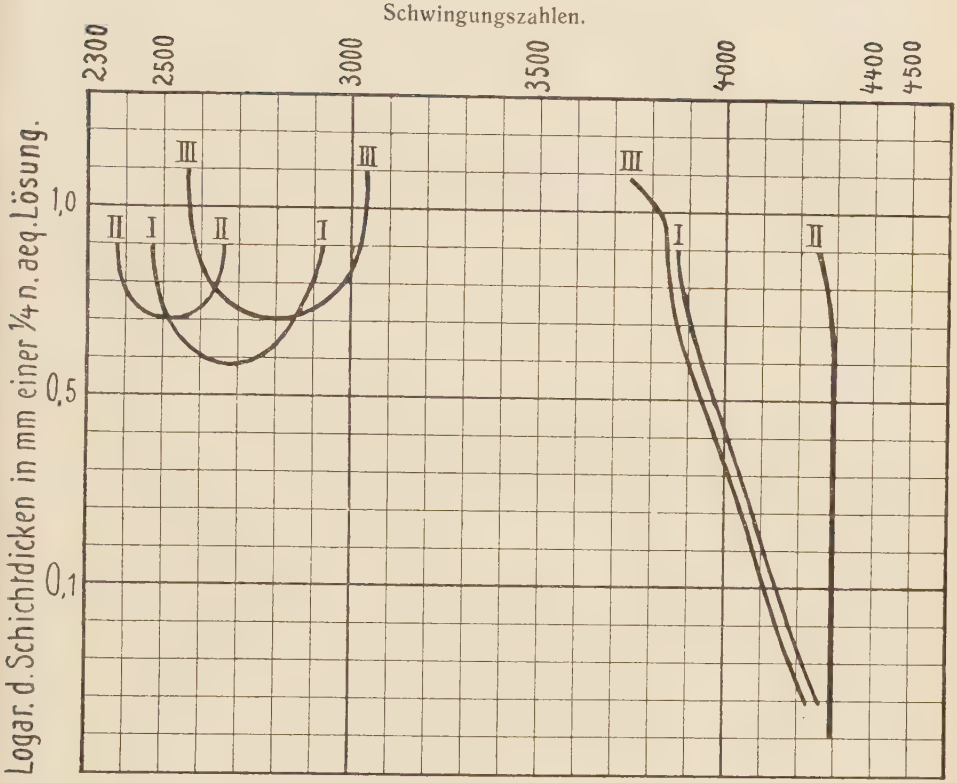
Figur 3 zieht einen Vergleich der Schwingungskurven des Nickelacetats mit denen des Glycinnickels, sowie des Nickelacetatammoniaks.

Bei ersterem Salze tritt das Band bei kleineren Schwingungszahlen ca. 2500 auf, während die kontinuierliche Absorption im äußersten Ultraviolett nach größeren Schwingungszahlen hin verschoben ist; durch NH_3-Zusatz wird, wie schon erwähnt, das Band um ca. 300 Einheiten nach kürzeren Wellen verschoben, während das Band bei Glycinnickel eine mittlere Lage einnimmt und die kontinuierliche Absorption im äußersten Ultraviolett fast mit der des Nickelacetatammoniaks übereinstimmt. Damit ist aber die Zusammengehörigkeit der letzten beiden Verbindungen auch in optischer Beziehung erwiesen. Die besonders im sichtbaren Gebiet und im anfänglichen Ultraviolett auftretenden spektralen Differenzen erklären sich natürlich durch die Verschiedenheiten im molekularen Bau, besonders wohl dadurch, daß sich im Nickelacetatammoniak eine andere Zahl von Nebenvalenzen betätigt, als im Glycinnickel:





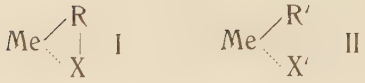
Figur 3.



I. Glykokollnickel.
II. Nickelacetat.
III. Nickelacetatammoniak.

III. Lichtabsorption bei einigen Ammoniumsalzen und Aminosäuren.

Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, ist die Frage, ob ein inneres Komplexsalz vorliegt, bisweilen schwierig zu entscheiden, besonders dann, wenn das dem inneren Komplexsalz (I) entsprechende gewöhnliche Komplexsalz (II) nicht bekannt



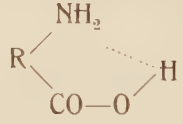
und ein Vergleich beider, z. B. in bezug auf die Lichtabsorption, nicht möglich ist.

Nun ist vorauszusehen, daß durch Betätigung von Nebenvalenzen zwischen dem Metallatom Me und der Gruppe X′ gewisse Eigenschaften beider eine Änderung erfahren werden, z. B. das spezifische Volumen des Metalls und der Gruppe, die Molekularrefraktion etc.; auch wäre es denkbar, daß z. B. das Absorptionsspektrum einer Verbindung mit dreiwertigem Stickstoff $NR_1R_2R_3$ stets in ähnlicher Weise geändert wird, falls die Verbindung bei der Salzbildung Nebenvalenzen betätigt. $(X—Me\ldots)N \cdot R_1R_2R_3$.

Ich habe nun mit dem einfachsten Falle der Komplexsalzbildung begonnen, nämlich mit der Untersuchung der Ammoniumsalze, und zwar in spektralchemischer Beziehung. Nach Werner[1]) ist bekanntlich die Bildung der Ammoniumsalze aus einem Amin ein der Bildung eines komplexen Salzes durchaus analoger Vorgang; die gewöhnlichen Ammoniumsalze sind demnach Komplexsalze des Wasserstoffs:

$$Cl—Ag + (NH_3)_n = Cl—(Ag\ldots(NH_3)_n)$$
$$Cl—H + NH_3 = Cl—(H\ldots NH_3)$$
$$J\ldots CH_3 + NH_3 = J—(CH_3\ldots NH_3).$$

Da einige Aminosäuren: $NH_2R \cdot COOH$ zweifellos betainartig konstituiert sind, so liegen in diesen wahrscheinlich die einfachsten inneren Komplexsalze des Wasserstoffs vor:



[1]) Vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen der anorgan. Chemie. II. Aufl. 1909.

Ich habe zuerst damit begonnen, die Absorption des Amins $NR_1R_2R_3$ mit der des Salzes x (H . . . $NR_1R_2R_3$) im Ultraviolett zu vergleichen. Der einfachste Fall NH_3 und NH_4Cl scheidet aus, weil die Absorption dieser Stoffe zu weit im Ultraviolett liegt,[1]) wo die Messungen sehr ungenau werden; es wurden deshalb zunächst einige aliphatische Amine untersucht und zwar Piperidin und Triäthylamin. Piperidin erwies sich als etwas weniger durchlässig als das Chlorhydrat, während sich Triäthylamin und sein Chlorhydrat hinsichtlich der Absorption nur wenig von einander unterscheiden. Alle 4 Stoffe absorbieren kontinuierlich. Bei aliphatischen Aminen scheint also die Absorption durch Salzbildung nicht in eindeutiger Weise verändert zu werden.

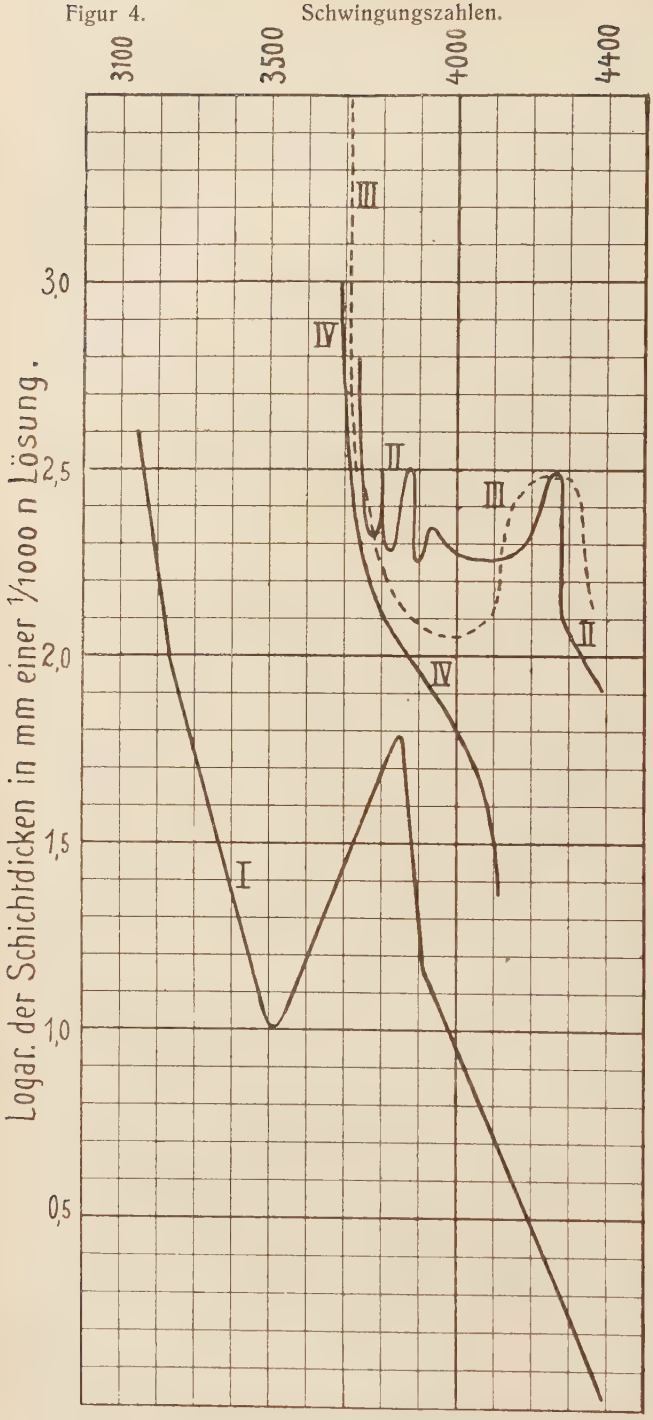
Gänzlich anders verhalten sich aromatische Amine, bei denen Salzbildung durchweg hypsochrom wirkt. Am eingehendsten sind die Anilinbasen im Ultraviolett untersucht. Wie die Versuche von Hartley, Baly und Collie[2]) ergeben haben, wird die Absorption der Anilinbasen und verwandter Verbindungen, bei denen infolge des ungesättigten Charakters der Aminogruppe die Absorption des Benzols eine wesentliche Verschiebung gegen rot erfahren hat, durch Salzbildung wieder nach Ultraviolett verschoben.

Auch für viele im sichtbaren Spektrum absorbierende Aminoverbindungen hat diese Beziehung Gültigkeit. So bilden das gelbe Anthramin und Dimethylanthramin $C_6H_4(CH)_2 \cdot C_6H_3NH_2$ und $C_6H_4(CH)_2\,C_6H_3N(CH_3)_2$ farblose Chlorhydrate, ferner sei an das kürzlich von Ley und v. Engelhardt[3]) genauer untersuchte Beispiel des Aminophenylphentriazols erinnert.

Die erwähnte Verschiebung der Absorption der aromatischen Amine $ArNH_2$ infolge Salzbildung trifft, wie ich fand und wie vorauszusehen war, auch bei der Bildung der quater-

[1]) Vgl. z. B. H. Ley, Berl. Ber. **42**, 364 (1909).
[2]) Journ. Chem. Soc. 1905.
[3]) Berl. Ber. **41**, 2509 (1908).

Figur 4.

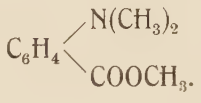


I. Anilin.
II. Anilinchlorhydrat.
III. Phenyltrimethyl-ammoniumchlorid.
IV. Phenyltrimethyl-ammoniumjodid.

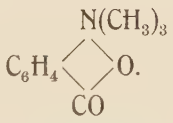
nären Ammoniumsalze aus den tertiären Basen $ArN(CH_3)_2 \rightarrow ArN(CH_3)_3X$ zu, wie das Beispiel des Phenyltrimethylammoniumchlorids zeigt, dessen Schwingungskurve von mir untersucht wurde und zugleich mit der des Anilins und Anilinchlorhydrats beistehend graphisch dargestellt ist (s. Fig. 4). Die kontinuierliche Absorption des in alkoholischer Lösung untersuchten Chlorids ist identisch mit der des Anilinsalzes; dagegen wurde bei dem quaternären Salze lediglich ein breites Band aufgefunden, während das Anilinchlorhydrat nach Baly außer einem breiten noch mehrere schmale Bänder enthalten soll.

Die Schwingungskurve des Phenyltrimethylammoniumjodids, das in 0,01 und 0,001 normaler alkoholischer Lösung untersucht wurde, weist ebenfalls die Verschiebung nach Ultraviolett auf; die anfängliche Absorption ist beinahe identisch mit der des Chlorids, hingegen tritt beim Jodid lediglich kontinuierliche Absorption auf. Dieser Unterschied wird bedingt durch die Eigenabsorption des Jodions, die sich über die Absorption des Phenyltrimethylammoniums lagert. Das Jodion absorbiert ebenfalls nur kontinuierlich.

Nach diesen Ergebnissen war zu erwarten, daß auch „innere Salzbildung" die Durchlässigkeit einer aromatischen Aminoverbindung vergrößert. In der Tat konnte diese Beziehung durch das Studium der besonders von Willstätter[1]) untersuchten Isomeren Dimethylanthranilsäuremethylester (I) und o-Benzbetaïn (II) bestätigt werden.



I.

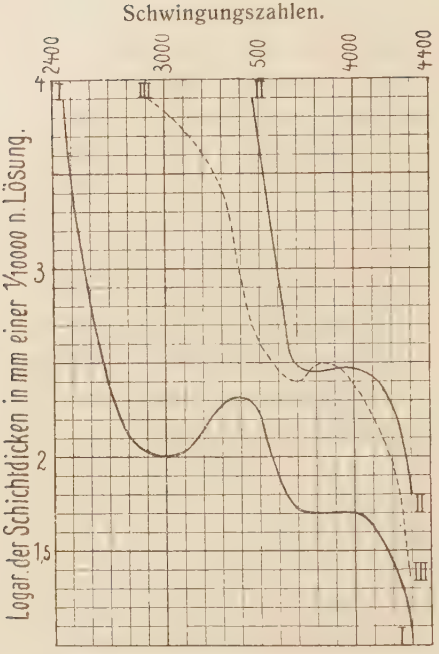


II.

Wie die Figur 5 ersehen läßt, hat die kontinuierliche Absorption des Esters durch die Betaïnbildung eine sehr wesentliche Verschiebung (gegen 100 Wellenlängen) nach

[1]) Berl. Ber. **41**, 1637 (1908).

Figur 5.



I. Dimethylanthranilsäuremethylester.
II. o-Benzbetaïn.
III. Dimethylantranilsäure.

Ultraviolett erfahren, gleichzeitig tritt die selektive Absorption beim Betaïn mehr zurück.

Auf Grund dieser Regelmäßigkeit wird man imstande sein, spektralchemisch festzustellen, ob einer aromatischen Aminosäure, z. B. $NH_2 \cdot X \cdot COOH$ eine offene oder geschlossene Konstitution zukommt und zwar durch Vergleich der Absorptionsspektren der Säuren:

$$NH_2 \cdot X \cdot COOH,\ NHR \cdot X \cdot COOH,\ NR_2 \cdot X \cdot COOH$$

mit den Estern:

$$NH_2 \cdot X \cdot COOR,\ NHR \cdot X \cdot COOR,\ NR_2 \cdot X \cdot COOR$$

$$(R = CH_3 \text{ oder } C_2H_5).$$

Besitzen Ester und Säure gleiches Spektrum, so ist für letztere die offene Struktur wahrscheinlich; ist eine Differenz vorhanden, derartig, daß die Säure durchlässiger ist als der Ester, so liegt in der Säure ein „inneres Salz“ vor, sie ist betaïnartig konstituiert.

Hierbei ist von dem von Hartley[1]) in vielen Fällen aufgefundenen Satze Gebrauch gemacht, daß die Absorption einer Säure durch Überführung in den Methyl- oder Äthylester nur eine geringe Verschiebung nach Rot, nicht aber eine wesentliche Änderung der spektralen Charakteristik erfährt.

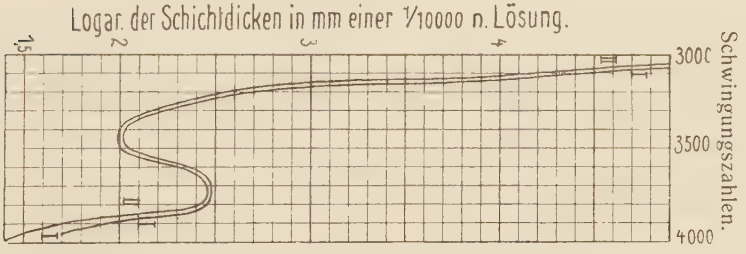
II. Anwendungen des Prinzips.

1. Wie ich fand, besitzen Anilinoessigsäure

$$NH \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und ihr Äthylester fast völlig identisches Spektrum (s. Figur 6), was für die „offene“ Struktur der Säure spricht, die übrigens

Figur 6



I. Anilinoessigester.
II. Anilinoessigsäure.

noch durch das elektrische Verhalten der Säure durchaus bewiesen wird, vor allem durch die hohe Dissoziationskonstante $K = 3{,}8 \times 10^{-5}$, die die der Essigsäure $K = 1{,}8 \times 10^{-5}$ wesentlich übertrifft, und den Umstand, daß für die Säure das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz strenge Gültigkeit hat. Das

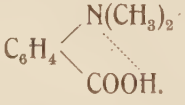
[1]) Phil. Trans. I (1879) 170, 257; Journ. Chem. Soc. **75**, 640 (1899).

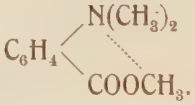
charakteristische Band zeigt sich in 0,001 normaler Lösung (in Figur 6).

2. Auch Monomethylanthranilsäure und ihr Ester sind isospektral zu nennen, obgleich einige geringe Abweichungen vorhanden sind. Beide Kurven weisen, wie die Schwingungskurven dartun, übereinstimmend ein Band von außerordentlicher Tiefe auf, dessen Boden bei ca. 2900 $= {}^1/_\lambda$ liegt, an das sich im äußersten Ultraviolett noch ein zweites sehr flaches und daher schwierig genau festzustellendes Band anschließt (Figur 7).

3. Dimethylanthranilsäure und ihr Ester sind Beispiele typisch heterospektraler Verbindungen. Dimethylanthranilsäure zeigt, wie besonders die graphische Darstellung erkennen läßt (s. Figur 5), nur ein äußerst flaches Band und unterscheidet sich vor allem von ihrem Ester durch die ungleich größere Durchlässigkeit; die Verschiebung der anfänglich kontinuierlichen Absorption beträgt ca. 500 rec. A. E.

Dagegen weist Dimethylanthranilsäure eine auffallende spektrale Ähnlichkeit mit dem Betaïn auf, zumal das Band in beiden Fällen ungefähr an der gleichen Stelle liegt. Die anfängliche Verschiedenheit bei der kontinuierlichen Absorption beider Kurven ist wohl darauf zurückzuführen, daß in dem einen Falle Wasserstoff, in dem andern eine Alkylgruppe mit dem Stickstoffatom in Beziehung steht.



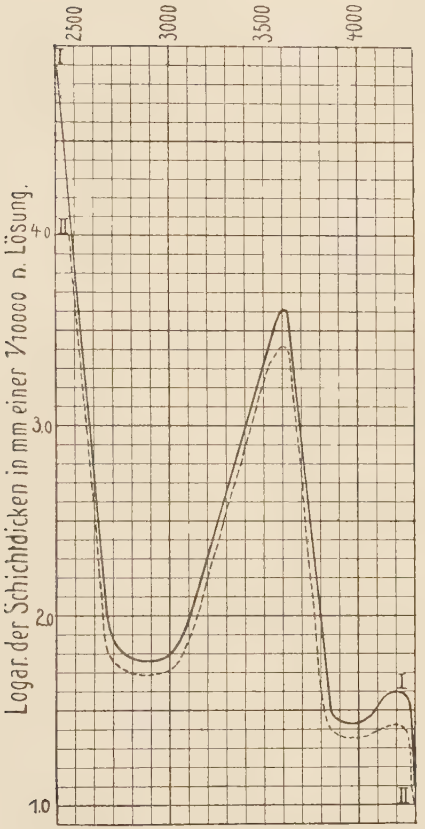


Danach ist aber eine konstitutive Verschiedenheit der Mono- und Dimethylanthranilsäure bewiesen, derartig, daß letzterer eine betaïnartige Struktur zukommt. Zu dem gleichen Resultat ist bekanntlich auch J. Walker[1]) auf Grund von Messungen der Säure- und Basenkonstanten dieses amphoteren Elektrolyten gelangt.

[1]) Z. physik. Chemie **57**, 600 (1906).

Figur 7.

Schwingungszahlen.



I. Monomethylanthranilsäure.

II. Monomethylanthranilsäuremethylester.

4. Eine ähnliche spektrale Verschiedenheit zeigten Piperidoessigsäure und ihr Ester $C_5H_{10}NCH_2 \cdot COOH$ und $C_5H_{10}NCH_2 \cdot COOC_2H_5$, die beide kontinuierlich absorbieren. Erstere Verbindung ist äußerst durchlässig; ich fand:

0,1 normal

d =	75	60
$^1/\lambda$ =	4276	4295

während der Ester eine wesentliche Verschiebung nach rot zeigt:

0,1 normal

d =	80	40	20	10	5
$^1/\lambda$ =	3648	3685	3701	3846	3932

0,01 normal

d =	40	30	20	12
$^1/\lambda$ =	3981	4035	4237	4295.

IV. Molekularrefraktion.

Schließlich habe ich die Frage zu lösen versucht, wie sich die Refraktionsverhältnisse eines Metalls ändern, falls sich Nebenvalenzen betätigen. Da über die Molekularrefraktionen der Salze verhältnismäßig wenige Angaben vorliegen, so waren ziemlich umfangreiche Vorarbeiten nötig. Die spezifischen Refraktionen wurden nach der Lorenz-Lorentz schen Formel ermittelt und in diesem Falle der Lösungen nach der Mischungsregel von Arago und Biot

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{100} + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{p}{100}$$

berechnet. Es wurden zunächst die Atomrefraktionen des Kupfers (und Nickels) aus folgenden Salzen berechnet:

$CuSO_4$	$Cu(HCO_2)_2$	$NiSO_4$	$Ni(CH_3COO)_2$
$Cu(NO_3)_2$	$Cu(CH_3 \cdot CO_2)_2$	$Ni(NO_3)_2$	
	$Cu(CH \cdot Cl_2CO_2)_2$		

indem von der Molekularrefraktion des Salzes, z. B. $Cu(NO_3)_2$ die des Anions abgezogen wurde. Die Molekularrefraktionen der Anionen wurden größtenteils aus den von Brühl, Le Blanc und anderen gegebenen Tabellen entnommen; die Molekular-

refraktion des SO_4-Restes aus der des Natriumsulfates, die zu diesem Zwecke gemessen wurde, berechnet. Die aus den verschiedenen Salzen ermittelten Atomrefraktionen z. B. für Kupfer stimmen nicht besonders gut überein, was zum Teil wohl darin seinen Grund hat, daß die Art der Bindung des Metalls und ferner die Dissoziationsverhältnisse noch einen Einfluß ausüben. Im Mittel beträgt die Atomrefraktion des

Cu : 5,88

Ni : 4,97

für die Natriumlinie, bei einem Prozentgehalt zwischen 3 und 7.

Ferner wurde untersucht, wie sich die Atomrefraktion des Metalls ändert, wenn dies bei der Komplexsalzbildung mit Ammoniak Nebenvalenzen betätigt, indem das Metallsalz 1. in Wasser, 2. in Ammoniaklösung wechselnden Konzentration gelöst und in beiden Fällen die Molekularrefraktion des Salzes nach der Mischungsregel von Arago und Biot berechnet wurde; bei Versuch 2 unter der Annahme, daß das Ammoniak als Lösungsmittel fungiert. Durch die Komplexsalzbildung erleidet die Atomrefraktion des Kupfers und Nickels eine geringe Depression, die besonders in den konzentrierten Ammoniak-Lösungen deutlich wird. In folgender Tabelle sind einige Werte der Atomrefraktionen von Kupfer und Nickel für die Linie „D“ angegeben.

	Annähernder Prozent-Gehalt	Atomrefraktion	
$CuSO_4$	3—9 %	5,5—5,7	in H_2O
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	2—5 %	6,3—6,4	in H_2O
$CuSO_4$ in 1 n NH_3	3	5,64	
$CuSO_4$ in 2 n NH_3	3—6	5,19	
$CuSO_4$ in 4 n HH_3	3	4,64	

In der folgenden Tabelle sind die Molekularrefraktionen des $CuSO_4$ in wässriger und ammoniakalischer Lösung ver-

zeichnet, aus der die Abnahme der Molekularrefraktion mit steigendem Ammoniakgehalt besonders deutlich wird.

Linie	H_2O	1 n NH_3	2 n NH_3	4 n NH_3
F	16,35	15,88	15,62	14,93
G	16,36	16,23	15,88	15,14
% Gehalt	3,028	3,128	3,056	3,037

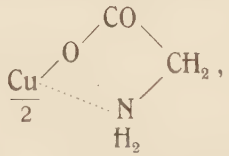
Die von mir ermittelten Molekularrefraktionen der Aminosäuren, β-Aminopropionsäure und Piperidoessigsäure stimmen mit den berechneten Werten annähernd überein, wobei für die Atomrefraktion des Stickstoffs der von Brühl für tertiäre aliphatische Amine abgeleitete Wert angenommen wurde. Für Piperidoessigsäure: $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COOH$ wurde z. B. folgendes Resultat erhalten:

Berechnet:	Gefunden: Piperidoessigsäure, gelöst in Wasser	in Alkohol
$M_\alpha = 37{,}652$	36,824	36,203
$M_D = 37{,}944$	37,075	36,343
	ca. 5,7 %	ca. 8,1 %.

Einen überraschenden Effekt hat die Einführung eines Kupferatoms in das Molekül der Aminosäure, indem dadurch die Atomrefraktion des Metalls ganz bedeutend erhöht wird, wie bei piperidoessigsaurem und β-amidopropionsaurem Kupfer gefunden wurde. Während die Atomrefraktion des Kupfers in den normalen Salzen etwa zu 5,88 gefunden wurde, berechnet sich aus den Salzen der Aminosäuren für die gleiche Größe ein zwischen 8 und 9 liegender Wert.

Diese Diskrepanz ist auf den ersten Blick schwer zu verstehen, zumal, wie eben erörtert wurde, die Atomrefraktion des Kupfers in den gewöhnlichen Komplexsalzen etwas erniedrigt wird. Wahrscheinlich wird die Wirkung der Nebenvalenzbetätigung auf das Metall überkompensiert durch einen

weiteren bei den inneren Komplexsalzen in Betracht zu ziehenden Effekt. Als solcher käme vor allem die Ringbildung in Betracht



die zwar im allgemeinen die Atomrefraktion nicht wesentlich beeinflußt, jedoch in diesem Falle, wo ein Metallatom Ringglied ist, den großen Effekt ausüben könnte. Ob diese Ansicht richtig ist, muß erst durch weitere Versuche entschieden werden.

Experimenteller Teil.

I. Oxyamidoxime und Salze derselben.

1. Kupfersalz des Benzenyloxyamidoxims.

Die Darstellung des Benzenyloxyamidoxims geschah nach den Angaben von Ley[1]) bezw. von Wieland.[2]) Um ein reines kristallisierendes Benzhydroximsäurechlorid zu erhalten, ist es nötig, von möglichst reinem Benzaldoxim auszugehen. Die Chlorierung kann statt in chloroformischer auch in ätherischer Lösung erfolgen.

Für das Kupfersalz wurde die von Ley gefundene Zusammensetzung bestätigt; die Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,1151 g Sbst.: 15,9 ccm N (20°, 749 mm)
0,5155 g Sbst.: 0,1101 g Cu_2S.

$C_{14}H_{14}N_4O_4Cu$:	Ber. N 15,35	Cu 17,39
	Gef. N 15,48	Cu 17,06.

Reduktion des Benzenyloxyamidoxims.

Es wurde 1 g Benzenyloxyamidoxim in ca. 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung und Umschütteln schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark danach roch. Der Alkohol wurde bis auf einen kleinen Rest im Vakuum (Temperatur des Bades ca. 40—45°, 15 mm Druck) abgedunstet, im Scheidetrichter mit etwas Wasser versetzt und die Sulfosäure mit wenig Na_2CO_3 gespalten. Das Amid wurde

[1]) Berl. Ber. **31**, 2127 (1898).
[2]) Ann. Chem. **353**, Heft 1, 86.

mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verjagt. Es blieb ein öliger Rückstand, der in Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt wurde. Das Reduktionsprodukt schmolz bei 77° (angegeben für $C_6H_5 \cdot NH_2$ (:NOH) 79—80°), ist in Wasser schwer, in Ligroin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung rot gefärbt, Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. In der Wärme Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung unter Spiegelbildung.

2. Kupfersalz des Acetoxyamidoxims $CH_3 \cdot C(NOH)NHOH$.

Die Wasserstoffverbindung wurde nicht isoliert, sondern das Einwirkungsprodukt von Acethydroximsäurechlorid auf Hydroxylamin direkt mit Kupferacetat behandelt. Zwei unabhängig von einander dargestellte Proben ergaben das gleiche Resultat, sodaß die Wielandsche Formel

$$CH_3 \cdot C(:NO)NH \cdot OCu \cdot 2H_2O$$

ausgeschlossen ist. Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1409 g Sbst.: 29,4 ccm N (21°, 752 mm)
0,4936 g Sbst.: 0,1608 g Cu_2S
0,1026 g Sbst.: 21,1 ccm N (19°, 754 mm)
0,5016 g Sbst.: 0,1630 g Cu_2S.

$C_4H_{10}N_4O_4Cu$:	Ber.	N 23,18		Cu 26,31
	Gef.	N 23,39	23,34	Cu 26,02 25,96.

3. m-Nitrobenzenyloxyamidoxim.

Es wurde analog dem Benzenyloxyamidoxim dargestellt, nur wurde anstatt Benzhydroximsäurechlorid m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid (dargestellt nach Vorschrift von A. Werner[1])

[1]) Berl. Ber. **27,** 2846 (1894).

verwendet. Nach 12 stündigem Stehen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 30—35° und 25 mm Druck abgedunstet, der mit Wasser aufgenommene Rückstand mit Äther extrahiert und die Verbindung nach fast vollständigem Abdunsten des Äthers unter tropfenweisem Zusatz von leichtsiedendem Petroläther ausgefällt. Zum Umkristallisieren wurde sie in wenig Essigäther gelöst und mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die Farbe des Körpers ist fast weiß mit einem geringen Stich ins Gelbe, der Smp. liegt bei 118—119°. Er ist löslich in Äther, Eisessig, Alkohol und Essigester, unlöslich in Benzol, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Wasser. Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1669 g Sbst.: 0,0550 g H_2O
0,1720 g Sbst.: 0,0560 g H_2O; 0,2688 g CO_2
$C_7H_7N_3O_4$: Ber. C 42,64 H 3,55
Gef. C — 42,62; H 3,68 3,64.

Chlorhydrat des m-Nitrobenzenyloxyamidoxims.

Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in das in möglichst wenig absolutem Essigäther aufgelöste m-Nitrobenzenyloxyamidoxim, bei gewöhnlicher Temperatur, entstand sofort eine weiße Trübung, die einen weißen Niederschlag absetzte. Nachdem die Lösung mit Salzsäure gesättigt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet war, ergab sich der Schmelzpunkt der Substanz zu 158°, unter starker Gasentwicklung. Das Chlorhydrat ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Essigester, Chloroform und Eisessig.

Durch Behandlung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumkarbonat wurde das ursprüngliche Oxyamidoxim vom Sp. 118° wieder zurückerhalten. Je 0,1 g des Chlorhydrats wurden mit 3,8 ccm $^1/_{10}$ n Natriumkarbonatlösung versetzt.

Salze des m-Nitrobenzenyloxyamidoxims.

Das Kupfersalz des m-Nitrobenzenyloxyamidoxims bildet eine sepiabraune kristallinische Masse.

Das Nickelsalz scheidet sich anfänglich in grünen Kristallen ab, wird aber nach ganz kurzer Zeit in eine tiefblaue Gallerte umgewandelt.

Isomeres m-Nitrobenzenyloxyamidoxim. (?)

Einmal gelang es, ein zweites Oxyamidoxim von tief dunkelgelber Farbe darzustellen, das vielleicht ein Stereoisomeres des ersten darstellt. Sein Smp. lag bei 156°, Kristallform feine Nadeln, löslich in Essigäther und Alkohol, unlöslich in Äther, Wasser, Benzol und Ligroin. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1435 g Sbst.: 27,9 ccm N (21°, 744 mm)
0,1169 g Sbst.: 0,0406 g H_2O; 0,1823 g CO_2.

$C_7H_7N_3O_4$ Ber. N 21,32 C 42,64 H 3,55
Gef. N 21,54 C 42,34 H 3,88.

Alle Versuche diese Verbindung wieder zu erhalten, hatten keinen Erfolg, trotzdem die Versuchsbedingungen in der mannigfachsten Art abgeändert wurden.

Reduktion des m-Nitrobenzenyloxyamidoxims.

Es wurde in gleicher Weise mittels schwefliger Säure reduziert, wie Benzenyloxyamidoxim. Der gelbe Körper, der sich nach der Spaltung mit Natriumkarbonat abschied, wurde aus Essigester und Ligroin umkristallisiert. Sp. 172°, Farbe orange; leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther, Chloroform und Benzol. Mit Fehlingscher Lösung entstand ein graugrüner Niederschlag; Silberspiegel; mit Eisenchlorid schmutzig gelbe Lösung. Die Eigenschaften stimmten also mit denen des von Schöpff[1]) dargestellten m-Nitrobenzenylamidoxims überein. Eine Analyse ergab folgendes:

0,1075 g Sbst: 21,7 ccm N (15°, 744 mm).

$C_7H_7N_3O_3$ Ber. N 23,20 %
Gef. N 23,03 %.

[1]) Berl. Ber. **18**, 1064 (1885).

4. 2-Phenyl-4-Benzyloxyamidoxim.

Das zu den Versuchen notwendige α-Benzylhydroxylamin wurde nach der Vorschrift von Behrend und Leuchs[1]) dargestellt. Die Herstellung geschah, wie bei der isomeren Verbindung (s. S. 40) angegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ätherische Lösung zur Trockne gedampft; es hinterblieb eine gelblich weiße kristallinische Masse, die in Essigester gelöst und mit Ligroin bis zur anfänglichen Trübung versetzt wurde. Im Vakuumexsikkator kristallisierte die Substanz über Nacht in konzentrischen, von einem Punkte ausgehenden weißen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 109 -110° mit intensiver Gasentwicklung. Es ist ratsam, nie mehr als 4 g salzsaures α-Benzylhydroxylamin zu verwenden, denn bei Anwendung von größeren Mengen geht die Umsetzung scheinbar nicht so gut oder so schnell von statten und man erhält fast keine Ausbeuten. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, unlöslich in Ligroin; mit Eisenchlorid gibt sie eine tiefblaue Lösung. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1230 g Sbst.: 0,0646 g H_2O; 0,3121 g CO_2.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ Ber. C 69,42 H 5,78
Gef. C 69,20 H 5,87.

Kupfersalz.

Das Kupfersalz wurde aus der ätherischen Lösung des 2-Phenyl-4-Benzyl-oxyamidoxims dargestellt durch Zugabe der berechneten Menge alkoholischen Kupferacetats. Es scheidet sich schlechter wie das Kupfersalz der β-Verbindung ab, sozusagen amorph. Die Farbe ist anfänglich dunkelbraun, geht aber auch bei raschem Filtrieren ins dunkelbraungrüne über und die Substanz wird schmierig. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löste es sich fast gar nicht, sogar

[1]) Ann. Chem. **257**, 205 (1890).

in anorganischen Säuren, z. B. Schwefelsäure nur bei anhaltendem Erhitzen. Die Analyse ergab:

0,2490 g Sbst.: 0,0350 g Cu_2S.

$C_{28}H_{26}N_4O_4Cu$ Ber. Cu 11,66
Gef. Cu 11,23.

Nickelsalz.

Das Nickelsalz ließ sich trotz mehrfacher Versuche nicht isolieren. Auf Zusatz von Nickelacetat zum Oxyamidoxim entstehen grasgrüne Lösungen.

Kobaltsalz.

Die Darstellung des Kobaltsalzes gelang ebenfalls nicht. Kobaltacetat bildet mit dem Oxyamidoxim braune Färbungen.

Reduktion des 2-Phenyl-4-Benzyloxyamidoxims.

In die absolut alkoholische farblose Lösung des 2-Phenyl-4-Benzyloxyamidoxims wurde unter Eiskühlung schweflige Säure eingeleitet, was alsbald eine Gelbfärbung der Lösung bewirkte. Nachdem nichts mehr absorbiert wurde, wurde der Alkohol fast vollständig abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Natronkarbonatlösung gespalten. Nach Ausschütteln mit Äther und Verdampfen desselben hinterbleibt eine gelblich weiße Kristallmasse; nach dem Trocknen zum Umkristallisieren in wenig warmem Alkohol gelöst und tropfenweise bis zur Trübung mit Wasser versetzt, kristallisiert die Substanz in farblosen perlmutterartigen Schüppchen vom Sp. 88° aus. Die Substanz ist in Alkohol und Äther löslich, gibt mit ammoniakalischer Silberlösung den Silberspiegel und hat einen intensiven Geruch nach Benzaldehyd. Mit Eisenchloridlösung gelbe Färbung. Die Substanz ist jedenfalls identisch mit dem von P. Krüger[1])

[1]) Berl. Ber. **18**, 1056 (1885).

beschriebenen Benzyläther des Benzenyloxyamidoxims, für den der Sp. 90° angegeben wird, auch sind die Löslichkeitsverhältnisse beider Stoffe gleich.

5. 2-Phenyl-3-Benzyloxyamidoxim.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte über das äußerst charakteristische und schön kristallisierte Kupfersalz. Ich löste 2 Mol. salzsaures β-Benzylhydroxylamin[1]) in möglichst wenig absolutem Alkohol und setzte 2 Mol. Natriumäthylat dazu. Zu dieser Lösung wurde unter Kühlung eine absolut ätherische Lösung von 1 Mol. Benzhydroximsäurechlorid gegeben. Das Ganze wurde ca. $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler bei 30—40° erwärmt. Nach 12stündigem Stehen wurde filtriert, und das Filtrat im Vakuum bei 35° zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung getrocknet. Hierzu wurden vorsichtig ca. 2,5 g Kupferacetat, in absolutem Alkohol gelöst, gesetzt. Bei häufigem Schütteln scheidet sich bald ein rotbraunes, fein kristallisiertes Salz aus. Zur Darstellung der Wasserstoffverbindung wurde das Kupfersalz in fein gepulvertem Zustande in Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das Kupfersulfid wird abfiltriert und das Filtrat mit Äther durchgeschüttelt. Nach Trocknen des Äthers wird derselbe abgedunstet und es bleibt ein zäher Sirup zurück. Durch Einimpfen eines Kristalls, oder durch starkes Reiben mit einem Glasstab bekommt man einen Kristallbrei; dieser wird abgepreßt, in wenig verdünntem Alkohol gelöst und tropfenweise mit Wasser ausgefällt. Die Substanz kristallisiert in weißen, herrlich silberglänzenden Nädelchen. Sp. 112 113°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, mit Eisenchlorid tiefblaue Lösung. Die Analyse ergab folgende Werte:

[1]) Ann. Chem. **257**, 257 (1890); **263**, 161 (1891).

0,0891 g Sbst.: 9,7 ccm N (23°, 746 mm)
0,1435 g Sbst.: 0,0749 g H_2O; 0,3614 g CO_2

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ Ber. N 11,57 C 69,42 H 5,79
Gef. N 11,97 C 68,68 H 5,84.

Kupfersalz.

Das Kupfersalz bildet schöne rotbraune Kristalle, die sich leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig und Pyridin lösen und bei 133—135° im Schmelzpunktsröhrchen verpuffen. Die Analyse ergab:

0,1025 g Sbst.: 8,95 ccm N (22°, 756 mm)
0,1007 g Sbst.: 8,85 ccm N (23°, 752 mm)
0,1015 g Sbst.: 8,85 ccm N (23°, 756 mm)
0,5064 g Sbst.: 0,0785 g Cu_2S
0,5008 g Sbst.: 0,0718 g Cu_2S.

$C_{28}H_{26}N_4O_4Cu$: Ber. N 10,26 Cu 11,66
Gef. N 9,79 9,74 9,72 Cu 12,38 11,46.

Mit Nickelacetat in alkoholischer Lösung entstand nur eine gelatinöse hellbraungrüne Abscheidung. Ebenso verhielt sich alkoholisches Kobaltacetat; es entstand eine gelatinöse Abscheidung von dunkelblaugrüner Farbe.

Chlorhydrat des 2-Phenyl-3-Benzyloxyamidoxims.

Es wurde 1 g des Oxyamidoxims in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Wasserkühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzer Zeit tritt Gelbfärbung der Lösung auf unter gleichzeitiger Ausscheidung weißer Kristalle. Sp. 170° unter heftiger Gasentwicklung. Der Körper ist löslich in Wasser und Alkohol bei gelindem Erwärmen, unlöslich in Äther. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2000 g Sbst.: 7,20 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$
0,1000 g Sbst.: 3,55 „ $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_{14}H_{15}N_2O_2Cl$: Ber. Cl 12,71
Gef. Cl 12,76 12,59.

Durch Spaltung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumkarbonat wird das ursprüngliche Oxyamidoxim zurück gebildet.

Versuch zur Reduktion des 2. Phenyl-3-benzyl-oxyamidoxims.

Die Reduktion wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt wie die des Benzenyloxyamidoxims (S. 34), jedoch lag der Schmelzpunkt des erhaltenen Körpers trotz mehrmaligen Umkristallisierens bei 107° statt bei 120°, dem Schmelzpunkt des erwarteten Benzenylbenzylamidoxims, Werner und Herzberger.[1])

II. Absorptionsspektren einiger innerer Komplexsalze sowie einiger Ammoniumsalze und Aminosäuren.

Zur Untersuchung der Absorption im sichtbaren Gebiet diente ein kleiner Gitterspektrograph (Tallents Spectroscopic Camera), der, wie die Messung mit den Heliumlinien ergab, ein „normales“ Spektrum lieferte. Zur Bestimmung der Absorptionsmessungen wurde gleichzeitig mit den Spektren der Salze das Heliumspektrum photographiert. Da die Absorption der meisten untersuchten Salze im Rot bis Gelb erfolgte, mußten besondere Platten angewendet werden; ich benutzte mit gutem Erfolge die sogenannte Spektralplatte von Wratten und Wainright.

Im folgenden gebe ich die bei den untersuchten Konzentrationen und Schichtdicken = d mm beobachteten Absorptionsgrenzen in $^1/\lambda$ = Schwingungszahlen.

$^n/_{20}$ äquivalent. Piperidoessigsaures Cu in Alkohol.

d =	100	80	60	50	40	30	20	15	10	7
$^1/\lambda$ =	2066	2049	2036	2020	1992	1976	1938	1905	1858	1776

[1]) Berl. Ber. **32**, 2695 (1899).

$^{n}/_{20}$ äquivalent. β-Alaninkupfer in 50% Alkohol.

d =	100	80	60	50	40	30	20	15	10	6
$^{1}/\lambda$ =	1935	1938	1890	1862	1845	1805	1742	1683	1529	1443

$^{n}/_{20}$ äquivalent. α-Alaninkupfer in Wasser.

d =	100	80	60	50	40	30	20	15	10	6
$^{1}/\lambda$ =	1984	1961	1945	1901	1876	1865	1779	1689	1570	1445

$^{n}/_{20}$ äquivalent. Glykokollkupfer.

d =	100	80	60	50	40	30	20	15	10	6
$^{1}\lambda$ =	1941	1904	1856	1836	1811	1785	1751	1675	1506	1466

Die Messungen der Absorptionsspektren im Ultraviolett geschahen nach Hartleys Methode in der von Baly und Desch[1]) vorgeschlagenen Ausführung; als Spektralapparat diente ein großer Quarzspektrograph von Steinheil[2]); als Lichtbogen verwendete ich den Eisenlichtbogen, der mit ca. 3 Amp. × 40 Volt belastet wurde. Die photographischen Aufnahmen wurden auf Kolorplatten (von Westendorp und Wehner) gemacht, die Belichtung betrug 20 Sekunden. Sämtliche Verbindungen wurden in verschiedenen Schichtdicken untersucht; die den Grenzen der Absorptionen entsprechenden Schwingungszahlen sind in ein Koordinatensystem als Abszissen, die entsprechenden Schichtdecken als Ordinaten eingezeichnet und die erhaltenen Schnittpunkte zu einer Kurve miteinander verbunden.

In folgenden Tabellen sind die den Schichtdicken d zugehörigen Schwingungszahlen $^{1}\lambda$ angegeben, die sich entweder auf die Grenzen der totalen Absorption beziehen oder Absorptionsbänder einschließen.

Die Dimethylanthranilsäure wurde nach Willstätters Angaben[3]) erhalten in Form weißer Nadeln; der Ester stellt, ebenfalls nach Willstätter dargestellt, eine schwach gelbliche

[1]) Trans. Chem. Soc. London **85**, 1031 (1904).
[2]) s. Lehmann, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 1904, 230.
[3]) Berl. Ber. **41**, 1637 (1908).

Flüssigkeit dar; trotz mehrfacher Destillation in sehr hohem Vakuum gelang es nicht, ihn farblos zu erhalten.

I. Dimethylanthranilsäuremethylester in 50% Alkohol (Fig. 5).

a) 0,01 normal.

d =	80	60	40	30	20	10	5
$^1/_\lambda$ =	2471	2496	2498	2520	2542	2590	2625

b) 0,001 normal.

d =	40	30	25	20	17	15	12	10	8
$^1/_\lambda$ =	2666	2687	2711	2770	2803	2810	2836		
				3300	3251	3225	3225		
				3453	3453	3518	3534	3553	3593

c) 0,0001 normal.

d =	60	50	40	30	20	10
$^1/_\lambda$ =	3658	4038	4100	4172	4237	4295

II. Isomeres Betaïn in 50% Alkohol.

a) 0,01 normal.

d =	80	60	40	30	20	10	5
$^1/_\lambda$ =	3490	3518	3559	3570	3593	3656	3660

b) 0,001 normal.

d =	40	35	30	25	20	17	15	10	8
$^1/_\lambda$ =	3667	3670	3698						
		3799	3799						
		3900	4038	4067	4172	4195	4195	4286	4295

c) in 0,0001 normaler Lösung

ist das Betaïn völlig durchlässig. Die Lösung des Betaïns in absolutem Alkohol ergab fast gleiche Werte.

Anilinoessigester in absolutem Alkohol.

0,001 normal.

d =	40	30	20	10	8	5
$^1/\lambda$ =	3235	3240	3291	3391		
		3640	3616	3500		
		3800	3846	3875	3900	3940

Anilinoessigsäure in absolutem Alkohol.

0,001 normal.

d =	40	30	25	20	10	8	5
$^1/\lambda$ =	3225	3235	3278	3291	3404		
			3648	3640	3500		
			3800	3822	3871	3871	3900

Monomethylanthranilsäure in absolutem Alkohol.

a) 0,1 normal.

d =	80	60	50	40	30	20	10	5
$^1/\lambda$ =	2432	2435	2455	2460	2465	2471	2490	2510

b) 0,01 normal.

d =	40	35	30	25	20	17	15	12	10
$^1/\lambda$ =	2520	2520	2523	2525	2542	2545	2545	2550	2572
	3593	3579	3550	3534	3518	3490	3490	3485	3404
	3650	3655	3660	3667	3685	3690	3692	3701	3701

c) 0,001 normal.

d =	80	60	50	40	30	20	10	6	5
$^1/\lambda$ =	2580	2591	2595	2600	2610	2625	2670	2772	
	3404	3352	3309	3291	3260	3225	3113	3037	
	3714	3721	3730	3736	3752	3754	3782	3802	3832

d) 0,0001 normal.

d =	40	35	30	25	20
$^1/\lambda$ =	3846	3846	3871		
	4146	4146	4124		
	4195	4268	4268	4295	4295

Monomethylanthranilsäuremethylester in absolutem Alkohol.

a) 0,01 normal.

d =	80	60	50	40	30	25	20	10	8
$^1/_\lambda$ =	2475	2496	2496	2496	2496	2498	2520	2525	2542
						3640	3593	3485	3453
						3650	3655	3690	3690

b) 0,001 normal.

d =	60	50	40	30	20	10	8
$^1/_\lambda$ =	2565	2565	2580	2595	2595	2630	2666
	3366	3352	3315	3291	3225	3113	3101
	3710	3720	3721	3736	3752	3755	3799

c) 0,0001 normal.

d =	60	50	40	30	25	20	17	10
$^1/_\lambda$ =	2687	2803			3871	3900		
	3037	3037			4146	4000		
	3799	3805	3810	3846	4260	4260	4286	4295

Dimethylanthranilsäure in absolutem Alkohol.

a) 0,01 normal.

d =	80	60	50	40	30	20	10	5
$^1/_\lambda$ =	2910	3078	3125	3225	3312	3366	3433	3518

b) 0,001 normal.

d =	40	35	30	25	20	10	5
$^1/_\lambda$ =	3553	3648	3660	3690			
			3799	3799			
			3900	4010	4067	4185	4260

c) 0,0001 normal.

d =	40	30	25
$^1/_\lambda$ =	4260	4286	4295

Piperidin in absolutem Alkohol.

1 normal.

d =	80	60	50	40	30	20	10	5
$^1/\lambda$ =	3391	3433	3453	3655	3701	3846	4020	4172

0,1 normal.

d =	40	30	20	10
$^1/\lambda$ =	4185	4260	4295	—

Salzsaures Piperidin in absolutem Alkohol.

0,1 normal.

d =	230	200	170	150	120	100	80	60
$^1/\lambda$ =	3805	3846	3900	3932	4047	4195	4286	4295

Triäthylamin in absolutem Alkohol.

1 normal.

d =	80	60	50	40	30	20	10	5
$^1/\lambda$ =	2907	2951	3078	3125	3225	3309	3404	3871

0,1 normal.

d =	40	30	20	10	5
$^1/\lambda$ =	3921	3960	3981	4067	4172

Salzsaures Triäthylamin in absolutem Alkohol.

1 normal.

d =	100	80	60	50	40	30	20	10	5
$^1/\lambda$ =	2856	2877	2934	2934	2967	3078	3309	3648	3721

0,1 normal.

d =	40	30	20	17
$^1/\lambda$ =	3810	3871	4286	4295

Phenyltrimethylammoniumchlorid in absolutem Alkohol.

0,1 normal.

d =	100	80	60	50	40	30	20	10	5
$^1/_\lambda$ =	3667	3670	3694	3695	3700	3701	3714	3725	3736

0,01 normal.

d =	40	30	25	20	15	12
$^1/_\lambda$ =		3752	3752	3800	3810	
	3752	4237	4152	4124	4124	
		4286	4295	4295	4295	4295.

Die eingangs erwähnte spektrographische Untersuchung des Phenyltrimethylammoniumjodids bereitete verschiedene Schwierigkeiten, die ihren Grund in einer gewissen Unzulänglichkeit aller Methoden haben, die diskontinuierliche Spektren benutzen. Wendet man bei dem genannten Stoffe das Eisenspektrum an, so glaubt man zwischen 3766 und 3799 (ca. 20—12 mm 0,01 normal) ein Band zu erkennen; dieses Band wird jedoch dadurch vorgetäuscht, daß das Eisenbogenspektrum in der genannten Region zwei starke Endlinien und dazwischen nur verhältnismäßig schwache Linien aufweist. Ich habe nun Versuche mit einem Funkenspektrum angestellt, indem ich den Induktionsfunken zwischen zwei Metallspitzen überschlagen ließ, die einerseits aus Aluminium, andrerseits aus einer Legierung von Cadmium und Zinn (Eder) bestanden; in dem betreffenden Bereich ist jetzt die Linienverteilung wesentlich günstiger, so findet sich z. B. eine mittlere Linie von größerer Intensität vor. Der Abstand des Funkens vom Spektrographen betrug etwa 80 cm, die Belichtungszeit 2 Minuten. Die Photogramme zeigten, daß bei größeren Schichtdicken (20 -15 mm 0,01 normal) sämtliche Linien der Intervalls fehlen, bei 12 mm tritt die links gelegene starke Doppellinie auf, bei 10 mm tritt neben dieser Linie auch die rechts gelegene auf, und die mittlere wesentlich

schwächere ist gerade eben sichtbar; bei 8 mm erscheinen sämtliche stärkeren Linien des Intervalls deutlich. Danach ist die Existenz eines Bandes in diesem Gebiet so gut wie ausgeschlossen, gleiches dürfte vom Phenyltrimethylammoniumchlorid gelten, weshalb auch auf die Wiedergabe des Bandes in Figur 4 verzichtet wurde. Nach allem sind aber auch die schmalen Bänder beim Anilinchlorhydrat zweifelhaft geworden; zur endgültigen Entscheidung dieser Frage sollen die beschriebenen ziemlich mühsamen Versuche in dieser Richtung weiter ausgedehnt werden.

III. Molekularrefraktionen.

Die Messung der Molekularrefraktion geschah nach der bekannten Methode unter besonderer Benutzung der von Brühl gegebenen Vorschriften. Die Brechungsexponenten für 4 verschiedene Wellenlängen wurden ermittelt und zwar für die Natriumlinie, die rote, blaugrüne und violette Wasserstofflinie. Die Dichten der jeweiligen Lösungsmittel und Lösungen wurden mit dem Ostwald-Sprengelschen Pyknometer unter Berücksichtigung der Reduktion auf den luftleeren Raum bestimmt; es kam die Formel von Kohlrausch:

$$s = \frac{m}{w} Q + \left(1 - \frac{m}{w}\right) \lambda$$

in Anwendung, wobei

m das Gewicht der in dem Pyknometer enthaltenen zu bestimmenden Lösung,

w das beobachtete Gewicht des Wassers im Pyknometer,

Q die Dichte des Wassers, das zur Beobachtung diente,

λ die Dichte der Luft, bezogen auf Wasser (es wurde der Mittelwert 0,0012 angenommen) bedeuten.

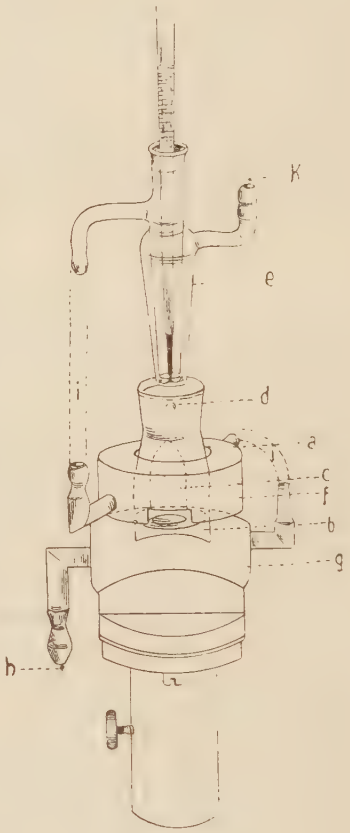
Die Bestimmung der Brechungsexponenten geschah mit Hilfe des Pulfrichschen Refraktometers. Bei dem von mir benutzten Instrument von Zeiss besaß das zur Aufnahme der Flüssigkeit, deren Brechungsexponent bestimmt werden soll,

dienende Gefäß eine besondere Konstruktion, die von Prof. Ley angegeben wurde und die es erlaubte die Flüssigkeit hermetisch abzuschließen, was bei leicht flüchtigen oder veränderlichen Stoffen oft von Vorteil ist (s. Figur 8).

a ist das auf dem Prisma b aufgekittete Glasgefäß, das bei c, der Stelle des Lichteintritts, eben geschliffen ist und außerdem bei d einen Schliff enthält, in den der Kühler e paßt, in dem zugleich das Thermometer steckt. f ist die auch bei den anderen Konstruktionen vorhandene Kühlvorrichtung des Pulfrich-Prismas.

Zur genauen Konstanthaltung der Temperatur ist der Glaskörper schließlich noch von dem Messingkühler g umgeben. Das aus einem Thermostaten entnommene Wasser zirkuliert, wie in der Figur angegeben, von h über i nach k.

Die von Zeiss ausgeführte Vorrichtung verbürgte eine sehr genaue Temperaturkonstanz in dem Gefäß a.



Figur 8.

Alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt. Die für die Messungen benutzten Präparate wurden mit besonderer Sorgfalt gereinigt. Als Lösungsmittel für die meisten Substanzen wurde Leitfähigkeitswasser benutzt, dessen Brechungsexponenten vor jeder einzelnen Bestimmung bestimmt wurden und sich ziemlich durchschnittlich zu folgenden Werten ergaben:

		∢	n	
t = 20°	Na	67° 31′	1,33305	Die Dichte des Leitfähigkeitswassers betrug bei 20° 0,99823.
	C	66° 38′	1,33122	
	F	70°	1,33720	
	G	72° 26′	1,34045	

Es folgen nun die bei den einzelnen Messungen erhaltenen Resultate: p = Prozentgehalt; n_1 und d_1 = Brechungsexponent und Dichte der Lösung; n_2 und d_2 = Brechungsexponent und Dichte des Lösungsmittels; M.-R. = Molekularrefraktion (berechnet auf wasserfreies Salz).

$CuSO_4$ in Wasser.

a) $p = 1{,}8664$; $d_1^{20} = 1{,}0176$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33657	1,33305	0,09968	15,915
C	1,33467	1,33122	0,09807	15,658
F	1,34068	1,33720	0,09751	15,569
G	1,34405	1,34045	0,10180	16,253

b) $p = 3{,}0277$; $d_1^{20} = 1{,}0295$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33871	1,33305	0,10107	16,136
C	1,33672	1,33122	0,09842	15,714
F	1,34293	1,33720	0,10239	16,347
G	1,34621	1,34045	0,10239	16,347

c) $p = 6{,}0016$; $d_1^{20} = 1{,}0615$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34431	1,33305	0,10047	16,042
C	1,34230	1,33122	0,09897	15,802
F	1,34863	1,33720	0,10128	16,171
G	1,35198	1,34045	0,10214	16,308

d) $p = 8{,}4381$; $d_1^{20} = 1{,}089$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34899	1,33305	0,09943	15,875
C	1,34710	1,33122	0,09907	15,818
F	1,35338	1,33720	0.10038	16,026
G	1,35678	1,34045	0,10133	16,178

$CuSO_4$ in 2 n-Ammoniak.

Da für das Natriumlicht und die rote Wasserstofflinie (C) die Lösung undurchlässig war, konnten bloß die Refraktionen für die blaugrüne (F) und violette (G) Wasserstofflinie bestimmt werden.

a) $p = 1{,}8473$; $d_1^{20} = 1{,}0029$; $d_2^{20} = 0{,}98347$.
(ammoniak.)

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	1,34263	1,33889	0,1034	16,508
G	1,34603	1,34222	0,1034	16,508

b) $p = 2{,}1827$; $d_1^{20} = 1{,}0062$; $d_2^{20} = 0{,}98347$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	1,34329	1,33889	0,10446	16,687
G	1,34669	1,34222	0,10583	16,897

c) $p = 3{,}0561$; $d_1^{20} = 1{,}0164$; $d_2^{20} = 0{,}98347$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R
F	1,34501	1,34889	0,097837	15,621
G	1,34851	1,34222	0,09947	15,882

d) $p = 5{,}7976$; $d_1^{20} = 1{,}0471$; $d_2^{20} = 0{,}98347$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	1,35064	1,33889	0,097109	15,504
G	1,35418	1,34222	0,099179	15,835

$CuSO_4$ in 1normalem Ammoniak.

$p = 3{,}1279$; $d_1^{20} = 1{,}0249$; $d_2^{20} = 0{,}99105$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	1,34441	1,33811	0,099428	15,875
G	1,34797	1,34140	0,10167	16,232

$CuSO_4$ in 4normalem Ammoniak.

$p = 3{,}0374$; $d_1^{20} = 1{,}0026$; $d_2^{20} = 0{,}97015$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	1,34651	1,34060	0,093501	14,928
G	1,35003	1,34405	0,094818	15,139

Kupferacetat in Wasser.

a) $p = 2{,}6539$; $d_1^{20} = 1{,}0144$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33711	1,33305	0,1673	30,382
C	—	—	—	—
F	1,34133	1,3372	0,16919	30,724
G	1,34470	1,34045	0,17182	31,203

b) $p = 4{,}3902;\ d_1^{20} = 1{,}0247;\ d_2^{20} = 0{,}99823.$

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33967	1,33305	0,16719	30,362
C	—	—	—	—
F	1,34395	1,3372	0,16947	30,775
G	1,34737	1,34045	0,17220	31,272

c) $p = 5{,}2908;\ d_1^{20} = 1{,}0304;\ d_2^{20} = 0{,}99823.$

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34104	1,33305	0,16652	30,239
C	—	—	—	—
F	1,34538	1,3372	0,16897	30,685
G	1,34877	1,34045	0,17124	31,097

Kupferacetat in 4normalem Ammoniak.

a) $p = 2{,}4914;\ d_1^{20} = 0{,}9884;\ d_2^{20} = 0{,}97026.$

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	1,34530	1,34060	0,16296	29,594
G	1,34872	1,34405	0,16216	29,448

b) $p = 5{,}1569;\ d_1^{20} = 1{,}0076;\ d_2^{20} = 0{,}97026.$

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	1,35017	1,34060	0,16347	29,686
G	1,35375	1,34405	0,16463	29,898

c) $p = 8{,}2934$; $d_1^{20} = 1{,}0313$; $d_2^{20} = 0{,}97026$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	—	—	—	—
G	1,35991	1,34405	0,16519	29,999

Kupfernitrat in Wasser.

a) $p = 2{,}8127$; $d_1^{20} = 1{,}0220$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33751	1,33305	0,12230	22,954
C	1,33557	1,33122	0,12052	22,620
F	1,34176	1,3372	0,12479	23,421
G	1,34509	1,34045	0,12657	23,754

b) $p = 4{,}558$; $d_1^{20} = 1{,}0368$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34031	1,33305	0,12374	23,223
C	1,33837	1,33122	0,12264	23,017
F	1,34463	1,3372	0,12571	23,594
G	1,34804	1,34045	0,12813	24,047

c) $p = 6{,}0255$; $d_1^{20} = 1{,}0501$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34267	1,33305	0,12231	22,956
C	—	—	—	—
F	1,34711	1,3372	0,12480	23,423
R	1,35059	1,34045	0,12696	23,828

d) $p = 7{,}1138$; $d_1^{20} = 1{,}0600$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34464	1,33305	0,12328	23,138
C	—	—	—	—
F	1,34909	1,3372	0,12359	23,533
G	1,35268	1,34045	0,12834	24,087

Monochloressigsaures Kupfer in Wasser.

Das Salz wurde dargestellt, indem Monochloressigsäure mit der berechneten Menge Bariumhydrat neutralisiert und dazu die berechnete Menge Kupfersulfat zugegeben wurde. Es enthielt nach der Analyse $2^1/_2$ Moleküle Wasser.

1,0040 g Sbst.: 0,2765 g Cu_2S
1,0018 g Sbst.: 0,2750 g Cu_2S.

$C_4H_4Cl_2O_4Cu + 2^1/_2$ aq.: Ber. Cu 21,52
Gef. Cu 22,00 21,92.

a) $p = 2{,}4788$; $d_1^{20} = 1{,}0151$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33704	1,33305	0,15733	39,412
C	1,33516	1,33122	0,15612	39,109
F	1,34126	1,3372	0,15895	39,817
G	1,34463	1,34045	0,16177	40,524

b) $p = 4{,}1049$; $d_1^{20} = 1{,}0260$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33967	1,33305	0,15835	39,666
C	—	—	—	—
F	1,34395	1,33122	0,15665	39,240
G	1,34737	1,34045	0,16322	40,886

c) $p = 7{,}4771$; $d_1^{20} = 1{,}0512$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34555	1,33305	0,15774	39,513
C	—	—	—	—
F	1,34994	1,3372	0,1598	40,030
G	1,35347	1,34045	0,16225	40,645

Dichloressigsaures Kupfer in Wasser.

Das Salz wurde auf analoge Art dargestellt wie das monochloressigsaure Kupfer. Es enthielt nach der Analyse 4 Moleküle Wasser.

0,6285 g Sbst.: 0,1278 g Cu_2S
0,8200 g Sbst.: 0,1645 g Cu_2S.
$C_4H_2Cl_4O_4Cu + 4$ aq.: Ber. Cu 16,25
Gef. Cu 16,24; 16,02.
0,8200 g Sbst.: 0,1455 g H_2O.
Ber. H_2O 18,40
Gef. H_2O 17,74.

a) $p = 2{,}4879$; $d_1^{20} = 1{,}0143$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33680	1,33305	0,15756	50,326
C	1,33500	1,33122	0,15877	50,711
F	1,34104	1,3372	0,16078	51,353
G	1,34436	1,34045	0,16279	51,994

b) $p = 3{,}8992$; $d_1^{20} = 1{,}0237$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33887	1,33305	0,15644	49,968
C	1,33705	1,33122	0,15619	49,886
F	1,34322	1,3372	0,15926	50,869
G	1,34648	1,34045	0,16003	51,115

c) $p = 7{,}6$; $d_1^{20} = 1{,}0458$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34456	1,33305	0,15671	50,053
C	—	—	—	—
F	1,34894	1,3372	0,15882	50,726
G	1,35253	1,34045	0,16197	51,734

Ameisensaures Kupfer in Wasser.

a) $p = 1{,}9941$; $d_1^{20} = 1{,}0133$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33617	1,33305	0,13941	21,414
C	—	—	—	—
F	1,34038	1,3372	0,14092	21,645
G	1,34371	1,34045	0,14393	22,107

b) $p = 3{,}2658$; $d_1^{20} = 1{,}0229$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33815	1,33305	0,13932	21,400
C	—	—	—	—
F	1,34234	1,3372	0,14055	21,588
G	1,34583	1,34045	0,14483	22,247

c) $p = 6{,}2140$; $d_1^{20} = 1{,}0456$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34267	1,33305	0,13872	21,307
C	—	—	—	—
F	1,34703	1,3372	0,14097	21,653
G	1,35059	1,34045	0,14371	22,074

Piperidoessigsaures Kupfer in 50% Alkohol.

$p = 2{,}8841$; $d_1^{20} = 0{,}93733$; $d_2^{20} = 0{,}92782$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	—	—	—	—
C	—	—	—	—
F	1,36774	1,36377	0,23612	82,095
G	1,37144	1,36729	0,24132	83,903

β-Amidopropionsaures Kupfer in Wasser.

a) $p = 1{,}4264$; $d_1^{20} = 1{,}0048$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	1,3396	1,3372	0,20611	49,392
G	1,34268	1,34045	0,20821	49,896

b) $p = 2{,}2551$; $d_1^{20} = 1{,}0089$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
F	1,3409	1,3372	0,20132	48,244
G	1,34423	1,34045	0,20531	49,201

Nickelsulfat in Wasser.

a) $p = 1{,}6906$; $d_1^{20} = 1{,}0169$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33649	1,33305	0,0946	14,647
C	1,33467	1,33122	0,09523	14,738
F	1,34075	1,3372	0,09759	15,104
G	1,34405	1,34045	0,09878	15,287

b) $p = 2{,}6331$; $d_1^{20} = 1{,}0272$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33839	1,33305	0,096085	14,87
C	1,33656	1,33122	0,09646	14,929
F	1,34263	1,3372	0,09684	14,988
G	1,34596	1,34045	0,09836	15,223

c) $p = 5{,}0086$; $d_1^{20} = 1{,}054$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34316	1,33305	0,095636	14,80
C	1,34137	1,33122	0,096234	14,893
F	1,34749	1,3372	0,096833	14,986
G	1,35084	1,34045	0,097832	15,140

Nickelsulfat in 4normalem Ammoniak.

a) $p = 1{,}6191$; $d_1^{20} = 0{,}98924$; $d_2^{20} = 0{,}97026$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33967	1,33625	0,079056	12,235
C	1,33787	1,33443	0,080909	12,521
F	1,34403	1,34060	0,079056	12,235
G	1,34749	1,34405	0,078439	12,139

b) $p = 2{,}6843$; $d_1^{20} = 1{,}0019$; $d_2^{20} = 0{,}97026$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34185	1,33625	0,078605	12,165
C	1,34003	1,33443	0,078978	12,223
F	1,34627	1,34060	0,078978	12,223
G	1,34974	1,34405	0,078605	12,165

c) $p = 5{,}0198$; $d_1^{20} = 1{,}0300$; $d_2^{20} = 0{,}97026$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34681	1,33625	0,080481	12,455
C	1,34495	1,33443	0,08068	12,486
F	1,35127	1,34060	0,08088	12,517
G	1,35475	1,34405	0,08048	12,455

Nickelnitrat in Wasser.

a) $p = 2{,}5324$; $d_1^{20} = 1{,}0196$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33711	1,33305	0,12399	22,663
C	1,33516	1,33122	0,12084	22,086
F	1,34141	1,3372	0,12715	23,241
G	1,34470	1,34045	0,12794	23,385

b) $p = 3{,}6822$; $d_1^{20} = 1{,}0294$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33903	1,33305	0,12493	22,834
C	1,33713	1,33122	0,12384	22,635
F	1,34329	1,3372	0,12655	23,132
G	1,34662	1,34045	0,12818	23,430

c) $p = 6{,}4339$; $d_1^{20} = 1{,}0538$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34373	1,33305	0,12527	22,898
C	1,34189	1,33122	0,12527	22,898
F	1,34818	1,3372	0,12776	23,352
G	1,35170	1,34045	0,13009	23,778

d) $p = 6{,}5484$; $d_1^{20} = 1{,}0546$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34381	1,33305	0,12491	22,832
C	1,34188	1,33122	0,12415	22,692
F	1,34824	1,3372	0,12751	23,307
G	1,35170	1,34045	0,12919	23,614

Nickelacetat in Wasser.

a) $p = 2{,}3138$; $d_1^{20} = 1{,}0142$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33719	1,33305	0,16548	29,175
C	1,33541	1,33122	0,16553	29,249
F	1,34148	1,3372	0,16899	29,860
G	1,34475	1,34045	0,16985	30,013

b) $p = 3{,}9427$; $d_1^{20} = 1{,}025$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34007	1,33305	0,16689	29,490
C	1,33829	1,33122	0,16740	29,579
F	1,34441	1,3372	0,16968	29,983
G	1,34776	1,34045	0,17196	30,386

c) $p = 6{,}5014$; $d_1^{20} = 1{,}0429$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34472	1,33305	0,16658	29,435
C	1,34281	1,33122	0,16550	29,244
F	1,34901	1,3372	0,16796	29,679
G	1,35253	1,34045	0,17058	30,141

Nickel-Acetat in 4normalem Ammoniak.

a) $p = 2{,}0017$; $d_1^{20} = 0{,}98504$; $d_2^{20} = 0{,}97026$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33991	1,33625	0,15737	27,807
C	1,33804	1,33443	0,15537	27,454
F	1,34426	1,34060	0,15737	27,807
G	1,34769	1,34405	0,15737	27,807

b) $p = 4{,}0346$; $d_1^{20} = 0{,}99995$; $d_2^{20} = 0{,}97026$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34356	1,33625	0,15764	27,855
C	1,34171	1,33443	0,15714	27,767
F	1,34803	1,34060	0,15962	28,205
G	1,35149	1,34405	0,15987	28,249

c) $p = 6{,}5293$; $d_1^{20} = 1{,}0188$; $d_2^{20} = 0{,}97026$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34831	1,33625	0,15852	28,010
C	1,34631	1,33443	0,15729	27,793
F	1,35275	1,34060	0,15989	28,253
G	1,35636	1,34405	0,16143	28,524

Natriumsulfat in Wasser.

a) $p = 3{,}3829$; $d_1^{20} = 1{,}0291$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33831	1,33305	0,10819	15,38
C	1,33639	1,33122	0,10671	15,17
F	1,34241	1,3372	0,10760	15,296
G	1,34576	1,34045	0,10908	15,507

b) $p = 5{,}7946$; $d_1^{20} = 1{,}0510$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34185	1,33305	0,10855	15,431
C	1,33995	1,33122	0,10786	15,333
F	1,34605	1,3372	0,10907	15,505
G	1,34934	1,34045	0,10924	15,529

c) $p = 9{,}1588$; $d_1^{20} = 1{,}0829$: $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34673	1,33305	0,10722	15,242
C	1,34486	1,33122	0,10711	15,227
F	1,35103	1,3372	0,10809	15,367
G	1,35433	1,34045	0,10842	15,413

β-Amidopropionsäure in Wasser.

a) $p = 3{,}1702$; $d_1^{20} = 1{,}0092$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,33879	1,33305	0,23595	21,009
C	1,33697	1,33122	0,23563	20,981
F	1,34307	1,3372	0,23879	21,262
G	1,34641	1,34045	0,24194	21,542

b) $p = 4{,}8787$; $d_1^{20} = 1{,}0150$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34193	1,33305	0,23674	21,080
C	1,34003	1,33122	0,23592	21,007
F	1,34627	1,3372	0,23982	21,354
G	1,34960	1,34045	0,24166	21,518

c) $p = 9{,}1025$; $d_1^{20} = 1{,}0299$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34975	1,33305	0,23565	20,982
C	1,34779	1,33122	0,23433	20,865
F	1,35417	1,3372	0,23873	21,256
G	1,35761	1,34045	0,24070	21,432

Berechnung der Molekularrefraktion der β-Amidopropionsäure auf Grund der Landolt-Börnsteinschen Tabellen:

Atomrefraktionen für

	r_α	r_D		r_α	r_D
C	2,365	2,501	C_3	7,095	7,503
H	1,103	1,051	H_7	7,721	7,357
O′	1,506	1,521	O′	1,506	1,521
O″	2,328	2,287	O″	2,328	2,287
N	2,311	2,446	N	2,311	2,446
prim. aliphat. Amine			berechnet:	20,961	21,114
				Molekularrefraktion für $CH_2 \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.	

Piperidoessigsäure in 50% Alkohol.

a) $p = 4{,}1131$; $d_1^{20} = 0{,}93830$; $d_2^{20} = 0{,}92782$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,36505	1,35944	0,25308	36,201
C	1,36329	1,35758	0,25405	36,340
F	1,36953	1,36377	0,25649	36,688
G	1,37306	1,36729	0,25794	36,896

b) $p = 8{,}1392$; $d_1^{20} = 0{,}94856$; $d_2^{20} = 0{,}92782$.

	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,37078	1,35944	0,25401	36,343
C	1,36884	1,35758	0,25310	36,203
F	1,37525	1,36377	0,25678	36,739
G	1,37891	1,36729	0,25912	37,064

Piperidoessigsäure in Wasser.

$p = 5{,}7178$; $d_1^{20} = 1{,}0101$; $d_2^{20} = 0{,}99823$.

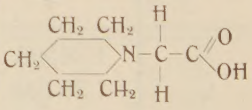
	n_1	n_2	$\frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{1}{d}$	M.-R.
Na	1,34292	1,33305	0,25919	37,075
C	1,34096	1,33122	0,25744	36,824
F	1,34711	1,3372	0,26111	37,350
G	1,35052	1,34045	0,26409	37,775

Berechnung der Molekularrefraktion der Piperidoessigsäure.

Atomrefraktionen für:

	r_α	r_D		r_α	r_D
C	2,365	2,501	C_7	16,555	17,507
H	1,103	1,051	H_{13}	14,339	13,633
O′	1,506	1,521	O′	1,506	1,521
O″	2,328	2,287	O″	2,328	2,287
N	2,924	2,996	N	2,924	2,996
bei tertiären aliphatischen Aminen			berechnet:	37,652	37,944

Molekular-Refraktion für



Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

Die Oxyamidoxime $R \cdot C(NOH)NHOH$ und verschiedene substituierte Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit innere Komplexsalze zu bilden untersucht.

1. Die abnorme Farbe der Cuprisalze dieser Verbindungen kommt lediglich durch Nebenvalenzwirkung zustande, nicht unter Mitwirkung vorhandener Phenylgruppen, da auch das Kupfersalz eines rein aliphatischen Oxyamidoxims die abnorme Farbe zeigte.

2. Es wurden die Absorptionsspektren von α und β-Alaninkupfer, piperidoessigsaurem Kupfer, sowie von Glycin-Nickel bestimmt und diese Verbindungen als typische innnere Komplexsalze charakterisiert.

3. Es wurden die Absorptionsverhältnisse einiger quaternärer Ammoniumsalze, sowie von aromatischen Aminosäuren untersucht und daraus eine Methode zur Entscheidung abgeleitet, ob einer Aminosäure eine offene oder betaïnartige Struktur zukommt.

4. Es wurde der Einfluß der Nebenvalenzbetätigung auf die Refraktionsverhältnisse einiger Metallatome untersucht.

Vita.

Ich, Max Ulrich, evangelischer Konfession, wurde als Sohn des † Regierungs- und Baurats Ulrich zu Magdeburg am 8. September 1884 geboren. Ich besuchte das humanistische Gymnasium zu Wiesbaden, verließ dasselbe im März 1903 mit dem Reifezeugnis und bezog zunächst die Universität Freiburg i. B., wo ich die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten Himstedt, Lüroth, Dove, Gattermann, Willgerodt, Königsberger und Meigen hörte.

Im Wintersemester 1904 bezog ich behufs Fortsetzung meiner Studien die Universität Leipzig, woselbst ich Anfang 1907 die Verbandsexamina bestand. Hier hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren: Credner, Hantzsch, Ley, Ostwald, Stobbe und Wiener.